

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-177268

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
G 0 3 G 5/147 5 0 2  
5/00 1 0 1  
5/05 1 0 1  
5/07 1 0 3

F I  
G 0 3 G 5/147 5 0 2  
5/00 1 0 1  
5/05 1 0 1  
5/07 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平9-93280

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月11日

(31) 優先権主張番号 特願平8-273513

(32) 優先日 平8(1996)10月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 上坂 友純

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 小関 一浩

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 小島 文夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

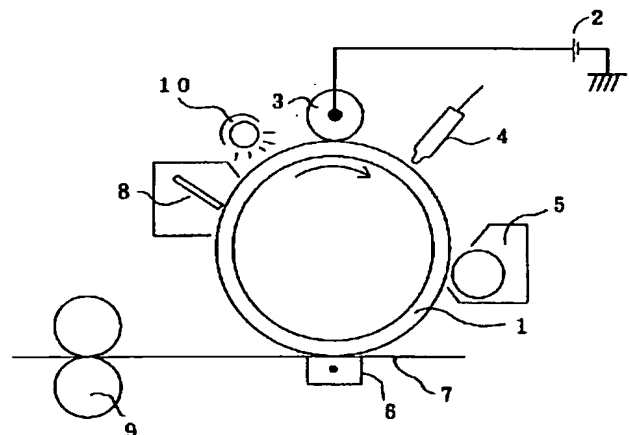
(74) 代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、その製造方法及びそれを用いた画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 感光体としての十分な光電特性を有するとともに、耐摩耗性等の機械的強度に優れた表面保護層を形成することにより耐久性を有する電子写真感光体を提供する

【解決手段】 導電性基体上に、少なくとも感光層及び表面保護層を設けてなる電子写真感光体において、該表面保護層は、少なくとも1つがヒドロキシ基を有する電荷輸送材料であるヒドロキシ基含有化合物とイソシアネート基含有化合物との反応により形成された網目状構造を有するものであるか、または、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とヒドロキシ基及びフッ素原子を有する化合物とイソシアネート基含有化合物との反応により形成された網目状構造を有するものであるか、または、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とビスフェノール化合物とイソシアネート基含有化合物との反応により形成された網目状構造を有するものであることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基体上に、少なくとも感光層及び表面保護層を設けてなる電子写真感光体において、該表面保護層は、ヒドロキシ基含有化合物とイソシアネート基含有化合物との反応により形成された網目状構造を有するものであり、そのヒドロキシ基含有化合物の少なくとも1つが、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料であることを特徴とする電子写真感光体。

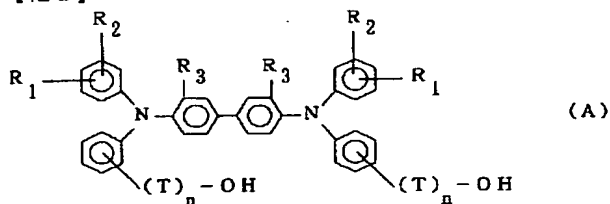
【請求項2】 ヒドロキシ基含有化合物が、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料及び2個以上のヒドロキシ基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 導電性基体上に、少なくとも感光層及び表面保護層を設けてなる電子写真感光体において、該表面保護層は、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とヒドロキシ基及びフッ素原子を有する化合物とイソシアネート基含有化合物との反応により形成された網目状構造を有するものであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項4】 導電性基体上に、少なくとも感光層及び表面保護層を設けてなる電子写真感光体において、該表面保護層は、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とビスフェノール化合物とイソシアネート基含有化合物との反応により形成された網目状構造を有するものであることを特徴とする電子写真感光体。

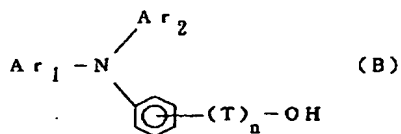
【請求項5】 ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料が、下記一般式(A)または一般式(B)で表されるものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

## 【化1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基または置換アミノ基を示し、 $T$ は炭素数1～10の枝分かれしていてもよい2価の脂肪族炭化水素基を示す。 $n$ は0または1である。)

## 【化2】



(式中、 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  は、それぞれアルキル基、フェニル基、アルコキシ基またはアルキル置換フェニル基で置換されていてもよい、フェニル基または縮合環基を示し、 $T$ は炭素数1～10の枝分かれしていてもよい2

価の脂肪族炭化水素基を示す。 $n$ は0または1である。)

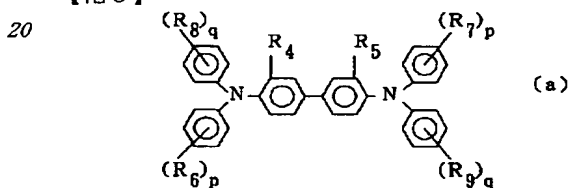
【請求項6】 イソシアネート基含有化合物の少なくとも1つが、官能基数3以上のポリイソシアネートであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項7】 表面保護層の網目状構造が、不活性なバインダー樹脂中に形成されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

10 【請求項8】 感光層が、ヒドロキシガリウムフタロシアニン又はクロロガリウムフタロシアニンを含有していることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項9】 感光層が、下記一般式(a)で表されるベンジジン系化合物及び／又は下記一般式(b)で表されるトリフェニルアミン系化合物を含有していることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

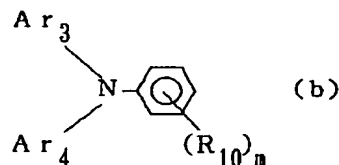
## 【化3】



(式中、 $R_4$  及び  $R_5$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のアルコキシ基を示す。

30  $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及び  $R_9$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数1～2のアルキル基で置換されたアミノ基を示す。 $p$  及び  $q$ は1または2である。)

## 【化4】



40 (式中、 $R_{10}$ は、水素原子またはメチル基を示す。 $Ar_3$  及び  $Ar_4$  は、それぞれ置換または未置換のアリール基を示し、その置換アリール基の置換基はハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数1～3のアルキル基で置換されたアミノ基である。 $m$ は1または2である。)

【請求項10】 表面保護層が、感光層の上に、ヒドロキシ基含有化合物とイソシアネート基含有化合物とを含む塗布液を塗工した後、加熱による架橋重合により形成されたものであることを特徴とする請求項1または請求

項 2 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 1 1】 表面保護層が、感光層の上に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とヒドロキシ基及びフッ素原子を有する化合物とイソシアネート基含有化合物とを含む塗布液を塗工した後、加熱による架橋重合により形成されたものであることを特徴とする請求項 3 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 1 2】 表面保護層が、感光層の上に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とビスフェノール化合物とイソシアネート基含有化合物とを含む塗布液を塗工した後、加熱による架橋重合により形成されたものであることを特徴とする請求項 4 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 1 3】 表面保護層の形成用塗布液が、溶剤を含有していることを特徴とする請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 1 4】 少なくとも電子写真感光体及びそれを帯電する帯電手段を有する電子写真方式の画像形成装置において、該電子写真感光体が請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体であり、該帯電手段が接触帯電であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 1 5】 接触帯電に用いる印加電圧が、交流成分を有するものであることを特徴とする請求項 1 4 に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機、プリンター、ファクシミリ等の広範囲の分野に適用可能な電子写真感光体及びそれを用いた画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、電子写真装置、例えば、普通紙複写機（PPC）、レーザープリンター、LEDプリンター、液晶プリンター等は、回転ドラム型の電子写真感光体に帯電、露光及び現像という作像プロセスを適用して像を形成し、これを転写体に転写させた後、定着させることにより複写物を得るものである。これらの電子写真感光体の感光層には、光導電性材料として、セレンウム、ヒ素-セレンウム、硫化カドミウム、塩化亜鉛、 $\alpha$ -Si 等の無機系材料が用いられている。しかし、近年、この光導電性材料としては、安価に入手でき、製造性及び廃棄性等に優れた有機系材料を用いた有機感光体（OPC）の研究開発が活発化しており、なかでも、感光層を電荷発生層と電荷輸送層を積層して形成した、いわゆる機能分離型積層感光体が、感度、帯電性及びその繰り返し安定性等の電子写真特性に優れていることから種々の提案がなされ、既に実用化されている。

【0003】しかしながら、電子写真感光体の耐久性に関する要求は、次第に高度なものになっており、繰り返し使用による表面層の摩耗や損傷、特に、接触帯電によ

る使用において、著しく増大される表面層の摩耗及び傷、コロナ帯電器から発生するオゾン等の酸化性ガスによる表面層の酸化による劣化及び感光体表面へのトナー等の付着による耐久性等の問題を解消することが要請され、耐久性向上について活発な研究開発が続けられている。これらの感光体表面層の諸課題に対する解決策として、電荷輸送層の上に、オルガノポリシロキサン等の架橋硬化性樹脂を主成分とする表面保護層を形成する方法（特開昭 54-148537 号公報）が知られている。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電子写真感光体の表面保護層は、架橋硬化性樹脂のみで形成されていると、表面保護層が電気絶縁層となってしまうため、電子写真感光体の光電特性が充分に発揮されないものとなっていた。具体的には、露光時の明部電位が上昇することにより、現像電位マージンが狭くなるという問題、及び除電後の残留電位が上昇することにより、特に長期の繰り返し複写印刷を行うと画像濃度が低下する等の問題があった。

20 【0005】この光電特性を改善するには、表面保護層中に導電性の金属酸化物微粉末を抵抗制御材として添加する方法（特開昭 57-128344 号公報）がある。この方法により形成された感光体は、光電特性の低下が少ないことから、上記した問題は、かなり改善することができる。しかし、一般に、導電性微粉末として用いる金属酸化物の抵抗値は、環境の湿度に大きく依存するため、特に高温高湿下においては、感光体の表面抵抗が低下し、形成される静電潜像が不鮮明になることから形成される画像品質を大きく低下させるという本質的な問題

30 があった。

【0006】また、光電特性を改善する他の手段として、バインダー樹脂中に電荷輸送材料を分散させ、その後バインダー樹脂を硬化させて表面保護層を形成する方法（特開平 4-15659 号公報）がある。この方法では、感光体の表面抵抗が湿度に影響されないため、画像品質を低下させることはない。しかし、表面保護層に低分子化合物からなる電荷輸送材料を添加すると、硬化反応が阻害されて表面保護層の機械的強度が低下するため、単独では機械的強度の高い架橋硬化性樹脂を用いたとしても、光電特性の改善に必須の低分子化合物からなる電荷輸送材料を添加することにより、表面保護層の機械的強度を大きく低下させることになる。さらに、単に、表面保護層の機械的強度を高くすることにより摩耗を防止する方法では、感光体表面に付着した紙粉やトナーが固着し易くなり、その結果、画像品質を大きく低下させてしまうという問題もある。

40 【0007】本発明は、従来の技術における上記した実情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、十分な光電特性を有するとともに、耐摩耗性等の機械的強度に優れた表面保護層を形成することにより、

50

強い外的ストレス下の長期に亘る使用においても高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。また、本発明の他の目的は、光電特性を十分に満足させるとともに、機械的強度に優れた表面保護層を有する電子写真感光体を容易に製造する方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記した電子写真感光体を用いる画像形成装置を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、電子写真感光体の耐久性等について鋭意検討を重ねた結果、表面保護層が、特定の反応性官能基を有する化合物の架橋重合により網目状構造、特に3次元網目状構造を形成するとともに、その網目状構造の中に特定の電荷輸送材料が結合して存在することにより、機械的強度とともに、感光体の光電特性も十分に満足できる電子写真感光体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、(1)本発明の第1の電子写真感光体は、導電性基体上に、少なくとも感光層及び表面保護層を設けてなる電子写真感光体であって、該表面保護層は、ヒドロキシ基含有化合物とイソシアネート基含有化合物との反応により形成された網目状構造を有するものであり、そのヒドロキシ基含有化合物の少なくとも1つが、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料であることを特徴とする。また、この第1の電子写真感光体の製造方法は、感光層の上に、ヒドロキシ基含有化合物とイソシアネート基含有化合物とを含む塗布液を塗工した後、加熱による架橋重合により表面保護層を形成することを特徴とするものである。

【0010】(2)本発明の第2の電子写真感光体は、導電性基体上に、少なくとも感光層及び表面保護層を設けてなる電子写真感光体であって、該表面保護層は、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とヒドロキシ基及びフッ素原子を有する化合物とイソシアネート基含有化合物との反応により形成された網目状構造を有するものであることを特徴とする。また、この第2の電子写真感光体の製造方法は、感光層の上に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とヒドロキシ基及びフッ素原子を有する化合物とイソシアネート基含有化合物とを含む塗布液を塗工した後、加熱による架橋重合により表面保護層を形成することを特徴とするものである。

【0011】(3)本発明の第3の電子写真感光体は、導電性基体上に、少なくとも感光層及び表面保護層を設けてなる電子写真感光体であって、該表面保護層は、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とビスフェノール化合物とイソシアネート基含有化合物との反応により形成された網目状構造を有するものであることを特徴とする。また、この第3の電子写真感光体の製造方法は、感光層の上に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とビスフェノール化合物とイソシアネート基含有化合物とを含む塗布液を塗工した後、加熱による架橋重合により表面保護

層を形成することを特徴とするものである。また、本発明の電子写真方式の画像形成装置は、少なくとも上記した電子写真感光体及び接触帯電手段を有することを特徴とする。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明における上記(1)～(3)の電子写真感光体は、いずれも導電性支持体上に、少なくとも感光層及び表面保護層を設けた構成を有するものであり、この導電性支持体と感光層の間には、必要に応じて、電荷注入阻止、密着性向上、干渉縞防止等を目的として下引き層を設けることができる。その感光層は、いわゆる単層型のもの、または電荷発生層と電荷輸送層からなる積層型のもののいずれのものでもよい。また、積層型感光層からなる電子写真感光体(以下、これを「積層型感光体」という。)において、電荷発生層と電荷輸送層との積層順序は、いずれが導電性支持体側に形成されていてもよい。

【0013】本発明においては、電子写真感光体の表面保護層は、少なくともヒドロキシ基含有化合物および反応性官能基を有する化合物を含む結合材料を用いて架橋重合反応させることにより、網目状構造、特に3次元網目状構造が形成されているとともに、その網目状構造中には電荷輸送材料を結合しているものである。

【0014】第1の電子写真感光体の表面保護層は、ヒドロキシ基含有化合物とイソシアネート基含有化合物とを含む結合材料の重合反応により網目状に架橋結合した膜を形成するものであり、このヒドロキシ基含有化合物としては、その少なくとも1つはヒドロキシ基を有する電荷輸送材料を用いることが必要である。また、ヒドロキシ基含有化合物としては、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料に、2個以上のヒドロキシ基を有する化合物を含むことが好ましい。また、第2の電子写真感光体の表面保護層は、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とヒドロキシ基及びフッ素原子を有する化合物とイソシアネート基含有化合物とを含む結合材料の重合反応により網目状に架橋結合した膜を形成するものである。また、第3の電子写真感光体の表面保護層は、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とビスフェノール化合物とイソシアネート基含有化合物とを含む結合材料の重合反応により網目状に架橋結合した膜を形成するものである。

【0015】本発明の電子写真感光体は、上記のように、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料と、それと反応して結合を形成できる官能基を有する化合物を含む結合材料を用い、これらを架橋重合反応させた表面保護層を形成させることにより、光電特性を維持するとともに、耐摩耗性等の機械的強度も具備することができるものである。特に、側鎖に反応性官能基として、少なくとも複数個のヒドロキシ基を有する電荷輸送材料及びそれと反応し得る官能基として複数個のイソシアネート基を有す

るポリイソシアネート化合物を含有する結合材料を用い、それらの架橋重合反応により得られた表面保護層を設けることが好ましい。

【0016】本発明の表面保護層において、ヒドロキシ基含有化合物とイソシアネート化合物を反応させて3次元網目構造を形成するためには、イソシアネート化合物として官能基数3以上のものを用いる必要がある。それによって細かな枝分かれ構造を得ることができ、耐摩耗性に優れた3次元架橋膜を構成することができる。一方、イソシアネート化合物の官能基数が2のものを用いる場合には、ヒドロキシ基同士を直線的に結合させるだけとなり、3次元網目構造を形成させることが困難となる。本発明において形成された表面保護層は、3次元網目状結合を形成しているために、接触帯電における交流電圧の印加やスコロトン帯電において発生するオゾン等の強い外的ストレスを受けて、その結合が部分的に切断されても、機械的強度が急激に低下することはないものと考えられる。

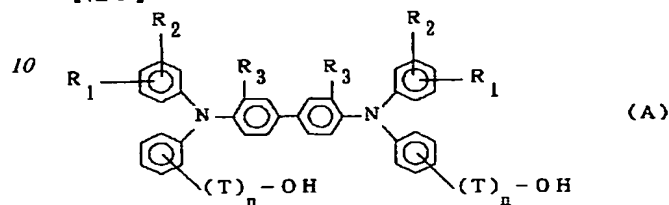
【0017】従来、電荷輸送層は、一般に不活性なバインダー樹脂中に低分子化合物からなる電荷輸送材料を相溶させて形成されるものであるため、機械強度を確保するには、あまり多くの電荷輸送材料を添加することはできなかった。本発明の表面保護層は、化学反応による結合という形で3次元網目状構造を形成できるものであるため、通常の電荷輸送層より多量の電荷輸送材料を導入することができて、感光体の光電特性を維持することができるという利点がある。

【0018】本発明に使用されるヒドロキシ基を有する電荷輸送材料としては、従来公知の電荷輸送材料において、直接またはその間に適当な結合基を介在させてヒドロキシ基を有するものが用いられる。電荷輸送材料の持つヒドロキシ基の数は、1個以上のものであれば使用可能であるが、架橋により3次元網目構造を形成するに

は、2個以上のヒドロキシ基を有する電荷輸送材料が好ましい。

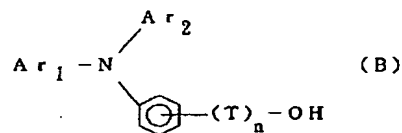
【0019】本発明におけるヒドロキシ基を有する電荷輸送材料としては、上記した公知のものを使用できるが、下記一般式(A)または一般式(B)で表される化合物が、感光体として良好な光電特性及び耐摩耗性を示すことから特に好ましい。

【化5】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基または置換アミノ基を示し、Tは炭素数1～10の枝分かれしていてもよい2価の脂肪族炭化水素基を示す。nは0または1である。)

20 【化6】

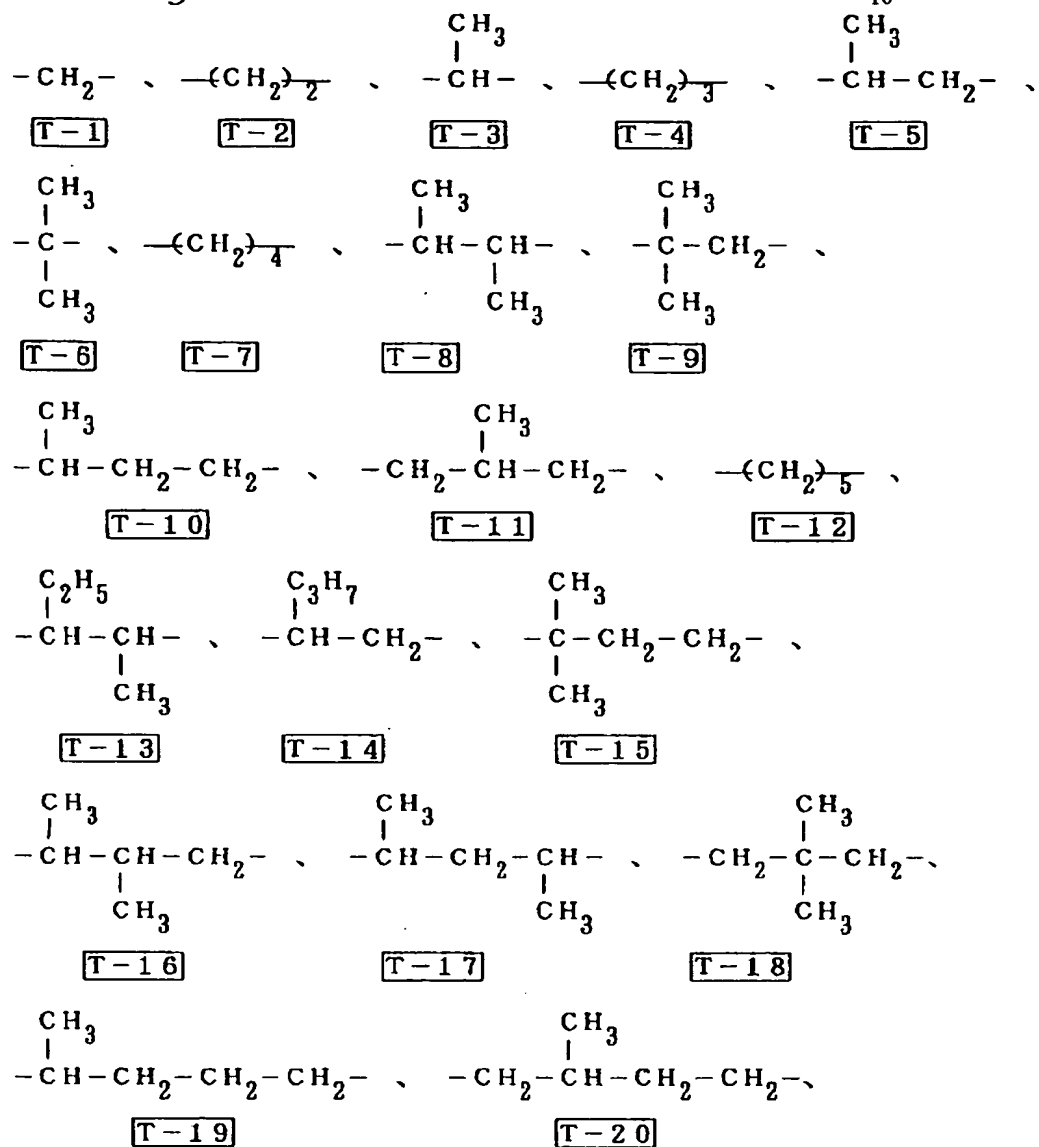


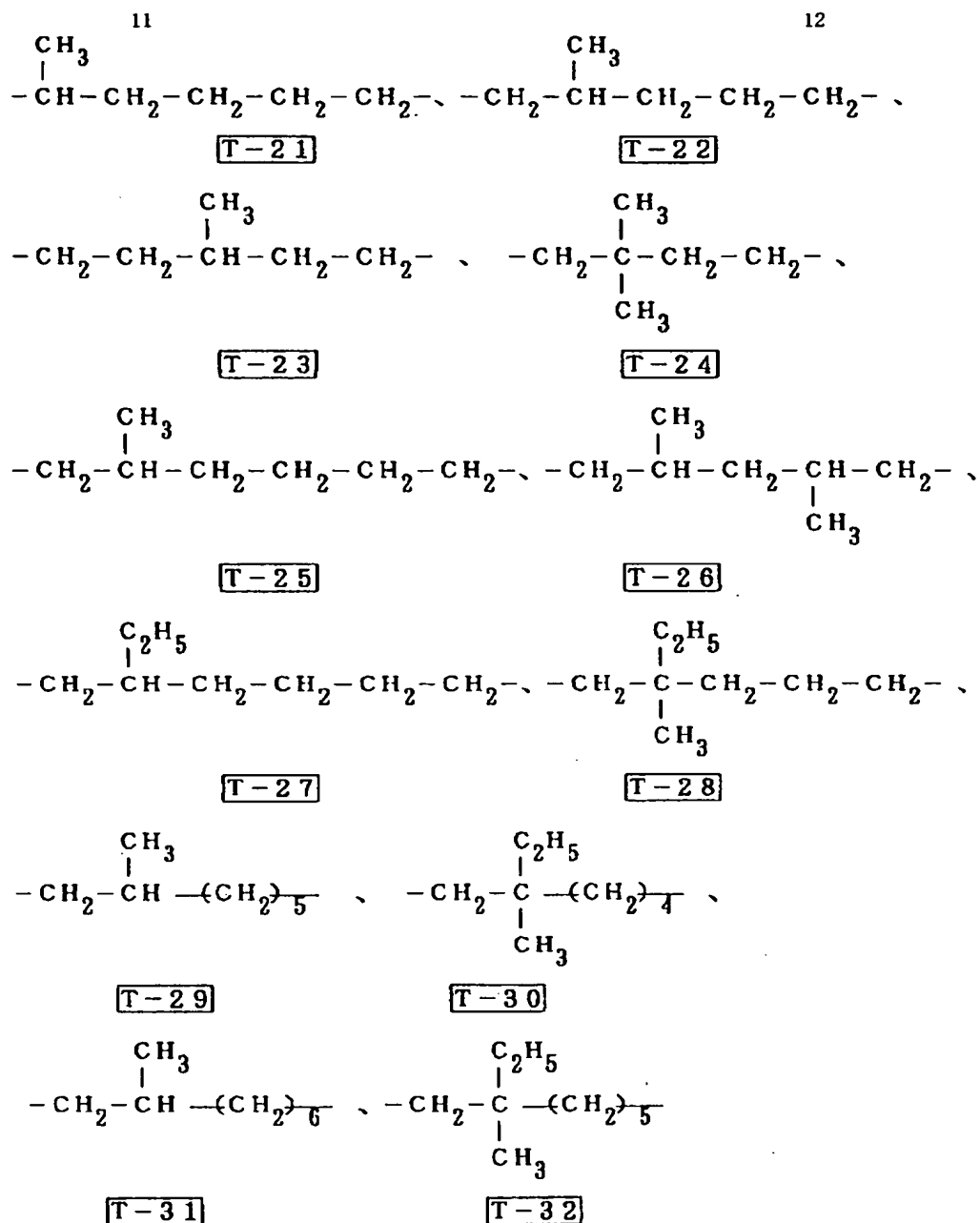
(式中、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、それぞれアルキル基、フェニル基、アルコキシ基またはアルキル置換フェニル基で置換されていてもよいフェニル基または縮合環基を示し、Tは炭素数1～10の枝分かれしていてもよい2価の脂肪族炭化水素基を示す。nは0または1である。)

30 【0020】上記一般式(A)及び一般式(B)で表される化合物において、Tの具体例を以下に示す。

【化7】

9

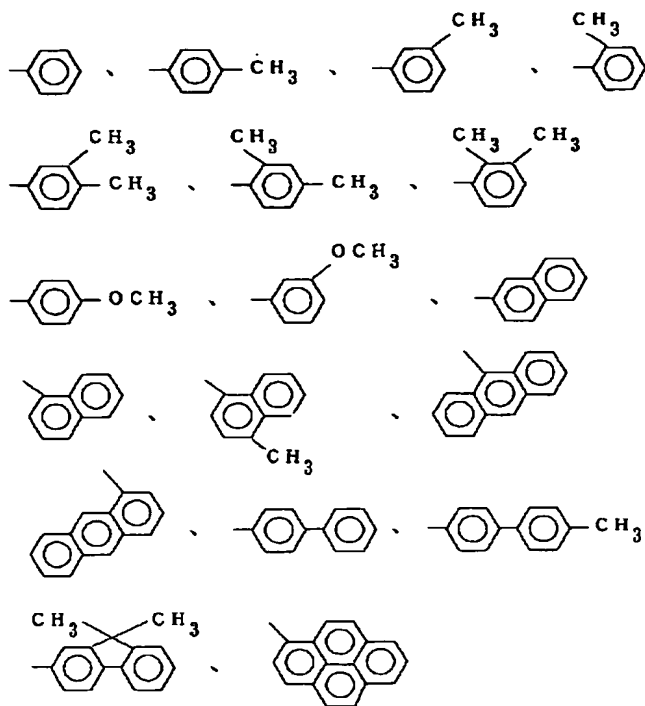




【0022】上記一般式(B)で表される化合物において、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>の具体例を以下に示す。

【化9】

14



【表 1】



化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	-(T) <sub>n</sub> -OH の結合位置	T	n
A-1	H	H	H	3	-	0
A-2	H	H	H	4	-	0
A-3	H	H	H	3	T-1	1
A-4	H	H	H	4	T-1	1
A-5	H	H	H	3	T-2	1
A-6	H	H	H	4	T-2	1
A-7	2-CH <sub>3</sub>	H	H	3	-	0
A-8	2-CH <sub>3</sub>	H	H	4	-	0
A-9	3-CH <sub>3</sub>	H	H	3	-	0
A-10	4-CH <sub>3</sub>	H	H	3	-	0
A-11	4-CH <sub>3</sub>	H	H	4	-	0
A-12	4-CH <sub>3</sub>	H	H	3	T-1	1
A-13	4-CH <sub>3</sub>	H	H	4	T-1	1
A-14	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	3	-	0
A-15	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	4	-	0
A-16	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	3	T-1	1
A-17	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	4	T-1	1
A-18	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	3	-	0
A-19	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	4	-	0
A-20	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	3	T-1	1
A-21	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	4	T-1	1
A-22	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	4	T-2	1
A-23	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	H	3	-	0





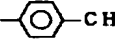

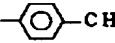


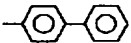

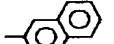

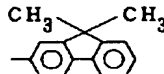

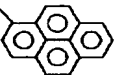
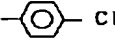
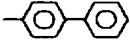
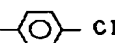
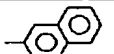
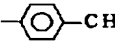
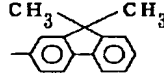
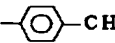

【0024】

【表2】

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	(T) <sub>n</sub> -OH の結合位置	T	n
A-24	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	H	4	-	0
A-25	4-CH <sub>3</sub> O	H	H	3	-	0
A-26	4-CH <sub>3</sub> O	H	H	4	-	0
A-27	H	H	CH <sub>3</sub>	3	-	0
A-28	H	H	CH <sub>3</sub>	4	-	0
A-29	H	H	CH <sub>3</sub>	3	T-1	1
A-30	H	H	CH <sub>3</sub>	4	T-1	1
A-31	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	3	-	0
A-32	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4	-	0
A-33	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	3	T-1	1
A-34	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4	T-1	1
A-35	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4	-	0
A-36	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4	T-4	1
A-37	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4	-	0
A-38	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4	T-1	1
A-39	3-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	3	-	0
A-40	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	3	-	0
A-41	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	4	-	0
A-42	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	3	T-1	1
A-43	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	4	T-1	1
A-44	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4	-	0
A-45	3-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4	-	0
A-46	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4	-	0

【0025】上記一般式(B)で表される化合物の具体例を、表3～表7に示す。

【表3】

化合物 No.	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>	$-(T)_n-O$ の 結合位置	T	n
B-1			3	-	0
B-2			4	-	0
B-3			3	-	0
B-4			4	-	0
B-5			3	-	0
B-6			3	-	0
B-7			3	-	0
B-8			3	-	0
B-9			3	-	0
B-10			3	-	0
B-11			3	-	0
B-12			3	-	0

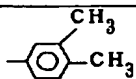
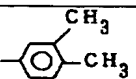
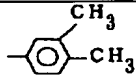
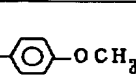
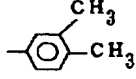
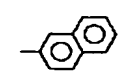
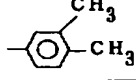
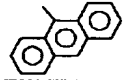
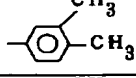
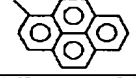
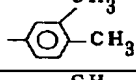
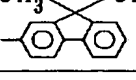
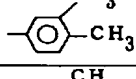
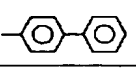
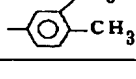
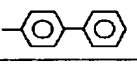
化合物 No.	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>	$-(T)_n-OE$ の 結合位置	T	n
B-13			3	-	0
B-14			3	-	0
B-15			2	-	0
B-16			3	-	0
B-17			4	-	0
B-18			3	-	0
B-19			4	-	0
B-20			3	-	0
B-21			4	-	0
B-22			3	-	0
B-23			3	-	0

化合物 No.	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>	-(T) <sub>n</sub> -部の 結合位置	T	n
B-24			3	-	0
B-25			3	-	0
B-26			3	-	0
B-27			3	T-1	1
B-28			4	T-1	1
B-29			3	T-1	1
B-30			4	T-1	1
B-31			3	T-1	1
B-32			3	T-1	1
B-33			3	T-1	1
B-34			3	T-1	1
B-35			3	T-1	1

化合物 No.	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>	$-(T)_n-OH$ の 結合位置	T	n
B-36			3	T-1	1
B-37			3	T-1	1
B-38			3	T-1	1
B-39			3	T-1	1
B-40			3	T-1	1
B-41			3	T-1	1
B-42			4	T-1	1
B-43			3	T-2	1
B-44			3	T-1	1
B-45			3	T-2	1
B-46			4	T-1	1

【0029】

【表7】

化合物 No.	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>	-(T) <sub>n</sub> -OHの 結合位置	T	n
B-47			4	T-2	1
B-48			3	T-1	1
B-49			3	T-1	1
B-50			3	T-1	1
B-51			3	T-1	1
B-52			3	T-1	1
B-53			3	T-1	1
B-54			3	T-2	1

【0030】本発明に用いるヒドロキシ基含有化合物としては、上記したヒドロキシ基を有する電荷輸送材料のほかに、ヒドロキシ基を有する化合物が挙げられる。このヒドロキシ基を有する化合物としては、2個以上のヒドロキシ基を有する化合物及びこれらのオリゴマーやポリマー類が挙げられる。これらの化合物及びそのオリゴマーとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類及びポリエチレングリコール類等が用いられ、また、ポリマーとしては、アクリルポリオールやポリエステルポリオール等のヒドロキシ基を有する各種ポリマーが用いられる。

【0031】本発明において、上記したヒドロキシ基含有化合物との重付加反応により結合し、表面保護層に3次元網目状構造を形成するために用いるイソシアネート基含有化合物としては、3個以上のイソシアネート基を有するものが用いられる。具体的には、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-イソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオフォスフェート等のポリイソシアネート単量体等が用いられる。

【0032】また、3個以上のイソシアネート基を含有する化合物の中で、最終的に得られる架橋膜の成膜性、耐クラック発生性及び取扱いの容易性等の面から、ポリイソシアネート単量体から得られる誘導体やプレポリマー等の変性体を用いることがより望ましい。これらの例としては、ポリオールを過剰のイソシアネート化合物で

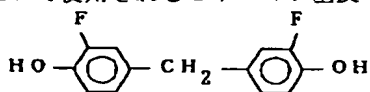
変性したウレタン変性体、尿素結合を有する化合物をイソシアネート化合物で変性したビュレット変性体、ウレタン基にイソシアネートが付加したアロファネート変性体等が特に好ましく、その他にもイソシアネート変性体、カルボジイミド変性体等が用いられる。さらに、上記ポリイソシアネート変性体に含まれるものであるが、イソシアネート基の活性を一時的にマスクするためのブロッキング剤を反応させたブロックイソシアネートも好ましく用いることができる。ここで、変性に用いるイソシアネートは、官能基数が2のものでもよく、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等が例示される。

【0033】第2の電子写真感光体の表面保護層に用いられるヒドロキシ基及びフッ素原子を有する化合物は、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とともに、官能基数3以上のイソシアネート化合物との架橋重合反応により膜を形成する。このようにして得られた膜表面は、良好な潤滑性及び離型性を有することから、感光体表面に紙粉やトナーの付着や固着を防止するのに有効である。このヒドロキシ基及びフッ素原子を有する化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、またはポリエチレングリコール類等のグリコール類、アクリルポリオールやポリエステルポリオール等のヒドロキシ基を有する各種のポリマーまたはプレポリマー等のヒド

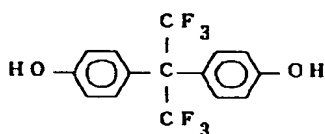
29

ロキシ基含有化合物の水素原子をフッ素で置換させたものが用いられる。また、これらのヒドロキシ基含有化合物は、フッ素置換アルキル基を有するものであってもよい。

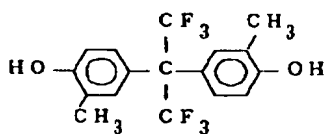
【0034】本発明において使用されるヒドロキシ基及



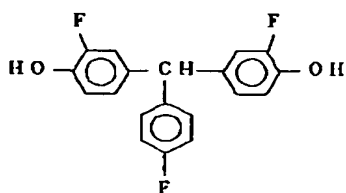
C-1



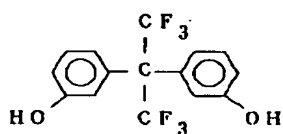
C-3



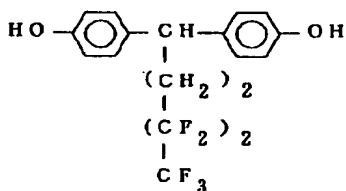
C-5



C-7



C-9



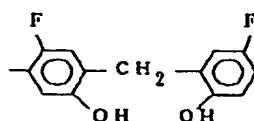
C-11

【0035】第3の電子写真感光体の表面保護層に用いられるビスフェノール化合物は、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料とともに、3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物との重付加反応により高い架橋密度で3次元網目状構造を容易に形成することができる。そのため、この表面保護層を有する感光体は、優れた耐摩耗性を示し、さらに交流電圧の印加や放

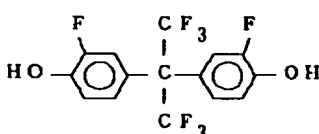
30

びフッ素原子を有する化合物としては、下記C-1～C-11に示されるフッ素含有ビスフェノール誘導体特に好ましい。

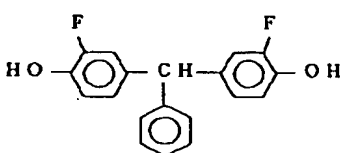
【化10】



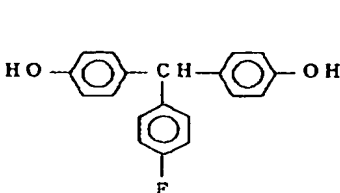
C-2



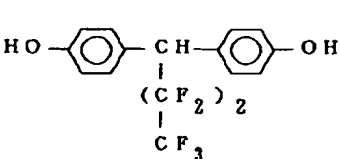
C-4



C-6



C-8



C-10

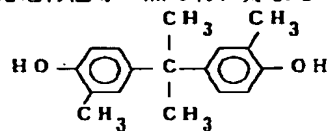
電生成ガス等の強い外的ストレスが負荷されても非常に高い耐久性を示すことになる。また、このビスフェノール化合物は、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料との相溶性に優れているため、網目状構造の中に電荷輸送材料を均一に導入することができることから良好な光電特性を示すものである。

50 【0036】本発明において使用されるビスフェノール

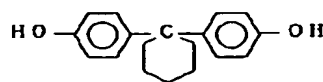


化合物としては、下記D-1～D-12に示される化合物が、耐摩耗性及び光電特性等の点で特に好ましい。

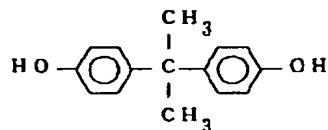
【化11】



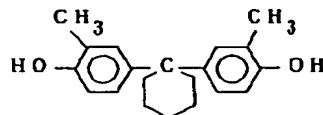
D-1



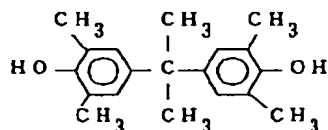
D-2



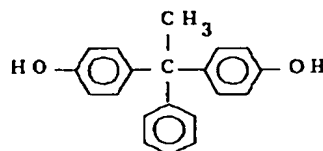
D-3



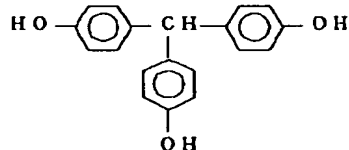
D-4



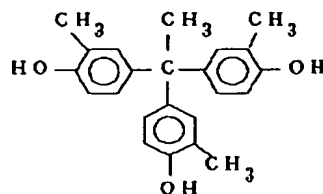
D-5



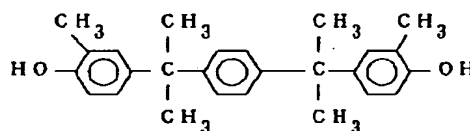
D-6



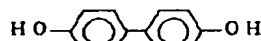
D-7



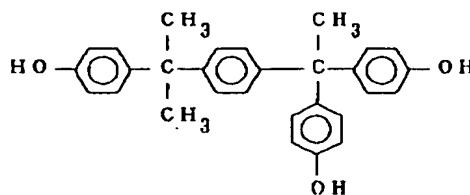
D-8



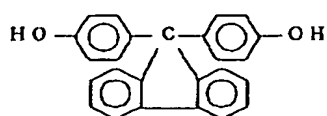
D-9



D-10



D-11



D-12

【0037】本発明の電子写真感光体において、表面保護層を形成するには、上記した結合材料に、必要に応じて適宜選択した溶剤を加えて得られる塗布液を、感光層の上に塗工した後、架橋重合させることにより成膜させる。これらの原料混合比は、全ヒドロキシ基の数と全イソシアネート基の数が略等量になるように調合することが好ましい。特に、過剰のヒドロキシ基が未反応の状態で残留していると、表面保護層の親水性が増大して、高温高湿下においては画像特性が低下することがあるため、反応条件等も含めて原料混合比には注意が必要である。また、表面保護層中の電荷輸送材料の含有率は、感

40 光体の電気特性を維持しつつ機械強度も持たせるように決定することが必要であるが、表面保護層全体に占める電荷輸送材料部分の含有量は、5～90重量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは25～50重量%である。本発明においては、表面保護層は電荷輸送材料を化学結合により保持するものであるため、従来の電荷輸送層よりも多くの電荷輸送材料を導入させることができる。

【0038】本発明における表面保護層には、その成膜性及び可撓性を向上させるために、各種のバインダー樹脂を添加してもよい。このようなバインダー樹脂として

は、架橋重合後の膜と相溶性を有するものが用いられ、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、アクリル類、ポリビニルアルコール、ポリアミド等の各種ポリマーが用いられる。しかし、機械的強度及び光電特性を維持するために、表面保護層中のバインダー樹脂の含有量は60重量%以下にすることが好ましい。

【0039】表面保護層を形成するための架橋重合反応は、ヒドロキシ基含有化合物とイソシアネート基含有化合物とを有する塗布液を感光層の上に塗工した後、加熱することにより行う。このヒドロキシ基とイソシアネート基との付加による架橋重合反応は、使用する原料化合物の反応性によって異なるものであるが、一般的には触媒等を添加する必要はなく、加熱するだけで実施することができる。この架橋重合反応を促進させるには、ジブチルチンジラウレート等の有機金属化合物類、無機金属化合物類、モノアミン類、ジアミン類、トリアミン類、環状アミン類、アルコールアミン類、エーテルアミン類等の触媒を常法により添加してもよい。塗布液の塗工時に溶剤を用いている場合には、乾燥工程と同時に、または乾燥工程に引き続いて加熱処理を行うことができる。

【0040】本発明において、表面保護層には、帯電器で発生するオゾン等の酸化性ガスによる劣化を防止する目的で、酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系またはヒンダードアミン系を用いることが好ましく、有機硫黄系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、ジチオカルバミン酸塩系酸化防止剤、チオウレア系酸化防止剤、ベンズイミダゾール系酸化防止剤等の公知のものが使用できる。酸化防止剤の添加量としては、表面保護層中で15重量%以下であることが好ましく、10重量%以下がより好ましい。

【0041】本発明の電子写真感光体に用いる導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、及びアルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼、金、バナジウム、酸化錫、酸化インジウム、ITO等の薄膜を設けたプラスチックフィルム等、または導電性付与剤を塗布または含浸させた紙及びプラスチックフィルム等が挙げられる。これらの導電性支持体は、ドラム状、シート状、プレート状等の適宜の形状で使用されるが、これらに限定されるものではない。さらに、導電性支持体の表面には、必要に応じて、画質に影響のない範囲で各種の処理を行うことができる。例えば、その表面に、酸化処理、薬品処理または着色処理等、または砂目立て等の乱反射処理等を行うことができる。

【0042】また、本発明の電子写真感光体には、導電性支持体と感光層の間に下引き層を設けてもよい。この下引き層は、積層構造からなる感光層の帯電時において、導電性支持体から感光層への電荷の注入を阻止するとともに、感光層と導電性支持体とを一体的に接着保持せしめる接着層としての作用、または、場合により、導

電性支持体の光の反射光防止作用等を示すものである。

【0043】この下引き層には、結着樹脂としてポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース、カゼイン、ゼラチン、10 ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ジルコニウムキレート化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物、有機チタニル化合物、シランカップリング剤等の公知の材料が用いられる。これらの材料は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができ、また、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、シリコーン樹脂等の微粒子と混合して用いることもできる。下引き層の膜厚は、0.01~10 $\mu$ m、好ましくは0.05~2 $\mu$ mが適当であり、また、その塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、20 エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0044】本発明において、積層型感光体の電荷発生層は、少なくとも電荷発生材料及び結着樹脂を含有する。電荷発生材料としては、非晶質セレン、結晶性セレン-テルル合金、セレン-ヒ素合金、その他のセレン化合物及びセレン合金、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機系30 光導電性材料、フタロシアニン系、スクアリウム系、アントアントロン系、ペリレン系、アゾ系、アントラキノ系、ピレン系、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の有機顔料及び染料が用いられる。これらの中で、感光体の光感度の点からすると、フタロシアニン系化合物を用いることが好ましく、無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン等が好ましいものとして例示できる。特に、フタロシアニン系化合物の中でも、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が、7.4 $^\circ$ 、16.6 $^\circ$ 、25.5 $^\circ$ 、28.3 $^\circ$ に強い回折ピークを持つ特定の結晶形を有するクロロガリウムフタロシアニン、またはX線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が、7.5 $^\circ$ 、9.9 $^\circ$ 、12.5 $^\circ$ 、16.3 $^\circ$ 、18.6 $^\circ$ 、25.1 $^\circ$ 、28.3 $^\circ$ に強い回折ピークを持つ特定の結晶形を有するヒドロキシガリウムフタロシアニンは、可視光から近赤外光までの広い領域の光に対して高い電荷発生効率を有しているから、特に好ましいものである。これらの特定の結晶形を有するフタロシアニン結晶50 は、以下の合成例に示すようにして得られる。

【0045】〔合成例1〕1, 3-ジイミノイソインドリン30部及び3塩化ガリウム9. 1部をキノリン230部中に入れて、200℃で3時間反応させた後、生成物を濾別し、アセトン及びメタノールで洗浄し、得られた湿ケーキを乾燥することによりクロロガリウムフタロシアニン結晶28部を得た。次いで、得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶3部を自動乳鉢(Lab Mill UT-21型、ヤマト科学社製)で3時間乾式粉碎した後、その0. 5部をガラスビーズ(1mmφ)60部とともに、室温下にベンジルアルコール20部中で24時間ミリング処理した後、ガラスビーズを濾別し、さらにメタノール10部で洗浄し、乾燥させることにより、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ )が、 $7. 4^\circ$ 、 $16. 6^\circ$ 、 $25. 5^\circ$ 、 $28. 3^\circ$ に強い回折ピークを持つクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。

【0046】〔合成例2〕合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶3部を、0℃において濃硫酸60部に溶解させた後、その溶解液を5℃の蒸留水450部に滴下し、結晶を再析出させた。得られた再結晶物を蒸留水及び希アンモニア水等で洗浄した後、乾燥させることにより、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶2. 5部を得た。この結晶を自動乳鉢にて5. 5時間粉碎した後、その0. 5部をジメチルホルムアミド15部及びガラスビーズ(1mmφ)30部とともに24時間ミリングした後、得られた結晶を分離してメタノールで洗浄した後、乾燥させることにより、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ )が、 $7. 5^\circ$ 、 $9. 9^\circ$ 、 $12. 5^\circ$ 、 $16. 3^\circ$ 、 $18. 6^\circ$ 、 $25. 1^\circ$ 、 $28. 3^\circ$ に強い回折ピークを持つヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。

【0047】電荷発生層の結着樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、部分変性ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂等が用いられるが、これらに限定されるものではない。これらの結着樹脂は、単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0048】電荷発生材料と結着樹脂との配合比(重量比)は、10:1~1:10の範囲が好ましい。また、本発明に用いる電荷発生層の層厚は、一般的には、0. 1~5 $\mu$ m、好ましくは0. 2~2. 0 $\mu$ mが適当である。塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

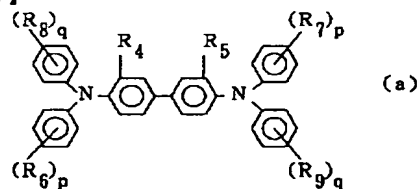
【0049】さらに、電荷発生層の形成に用いる溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム等の通常の有機溶剤を、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0050】また、本発明における積層型感光体の電荷輸送層は、少なくとも電荷輸送材料及び結着樹脂を含有する。この電荷輸送層は、低分子分散型電荷輸送層、またはそれ自体が電荷輸送機能を有する高分子電荷輸送層のいずれのものでもよい。電荷輸送材料としては、p-ベンゾキノン、クロラニル、プロモアニル、アントラキノン等のキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2, 4, 7-トリニトロフルオレン等のフルオレン化合物、キサントン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノビニル系化合物、エチレン系化合物等の電子吸引性物質、トリアリールアミン系化合物、ベンジジン系化合物、アリールアルカン系化合物、アリール置換エチレン系化合物、スチルベン系化合物、アントラセン系化合物、ヒドラゾン系化合物等が挙げられ、これらの電荷輸送材料は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0051】本発明における電荷輸送材料として、下記一般式(a)で表されるベンジジン系化合物および下記一般式(b)で表されるトリフェニルアミン系化合物は、高い電荷(ホール)輸送能と優れた安定性を有するものであるから、特に好ましいものとして用いられる。これらは、単独でもまたは混合して用いてもよい。

【0052】

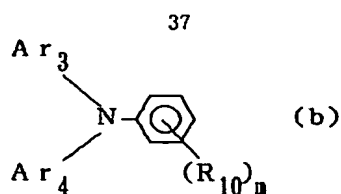
【化12】



(式中、 $R_4$  及び  $R_5$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5のアルコキシ基を示す。 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及び  $R_9$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基または炭素数1~2のアルキル基で置換されたアミノ基を示す。 $p$  及び  $q$  は1または2である。)

【0053】

【化13】



(式中、 $R_{10}$ は、水素原子またはメチル基を示す。 $Ar_3$ 及び $Ar_4$ は、それぞれ置換または未置換のアリール基を示し、その置換アリール基の置換基はハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数1～3のアルキル基で置換されたアミノ基である。 $m$ は1または2である。)

【0054】上記一般式(a)で表される化合物の具体例を、表8～表10に示す。

【表8】

化合物No.	$R_4, R_5$	$R_6, R_7$	$p$	$R_8, R_9$	$q$
1	$CH_3$	H	1	H	1
2	$CH_3$	2- $CH_3$	1	H	1
3	$CH_3$	3- $CH_3$	1	H	1
4	$CH_3$	4- $CH_3$	1	H	1
5	$CH_3$	4- $CH_3$	1	2- $CH_3$	1
6	$CH_3$	4- $CH_3$	1	3- $CH_3$	1
7	$CH_3$	4- $CH_3$	1	4- $CH_3$	1
8	$CH_3$	3, 4- $CH_3$	2	H	1
9	$CH_3$	3, 4- $CH_3$	2	3, 4- $CH_3$	2
10	$CH_3$	4- $C_2H_5$	1	H	1
11	$CH_3$	4- $C_3H_7$	1	H	1
12	$CH_3$	4- $C_4H_9$	1	H	1
13	$CH_3$	4- $C_2H_5$	1	2- $CH_3$	1
14	$CH_3$	4- $C_2H_5$	1	3- $CH_3$	1
15	$CH_3$	4- $C_2H_5$	1	4- $CH_3$	1
16	$CH_3$	4- $C_2H_5$	1	3, 4- $CH_3$	2
17	$CH_3$	4- $C_3H_7$	1	3- $CH_3$	1
18	$CH_3$	4- $C_3H_7$	1	4- $CH_3$	1
19	$CH_3$	4- $C_4H_9$	1	3- $CH_3$	1
20	$CH_3$	4- $C_4H_9$	1	4- $CH_3$	1

【0055】

【表9】

10

20

30

40

38

化合物No.	$R_4, R_5$	$R_6, R_7$	$p$	$R_8, R_9$	$q$
21	$CH_3$	4- $C_2H_5$	1	4- $C_2H_5$	1
22	$CH_3$	4- $C_2H_5$	1	4- $OCH_3$	1
23	$CH_3$	4- $C_3H_7$	1	4- $C_3H_7$	1
24	$CH_3$	4- $C_3H_7$	1	4- $OCH_3$	1
25	$CH_3$	4- $C_4H_9$	1	4- $C_4H_9$	1
26	$CH_3$	4- $C_4H_9$	1	4- $OCH_3$	1
27	H	3- $CH_3$	1	H	1
28	Cl	H	1	H	1
29	Cl	2- $CH_3$	1	H	1
30	Cl	3- $CH_3$	1	H	1
31	Cl	4- $CH_3$	1	H	1
32	Cl	4- $CH_3$	1	2- $CH_3$	1
33	Cl	4- $CH_3$	1	3- $CH_3$	1
34	Cl	4- $CH_3$	1	4- $CH_3$	1
35	$C_2H_5$	H	1	H	1
36	$C_2H_5$	3- $CH_3$	1	H	1
37	$C_2H_5$	3- $CH_3$	1	H	1
38	$C_2H_5$	4- $CH_3$	1	H	1
39	$C_2H_5$	4- $CH_3$	1	4- $CH_3$	1
40	$C_2H_5$	4- $C_2H_5$	1	4- $CH_3$	1



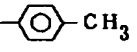

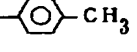
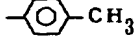
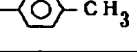
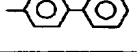
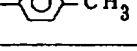

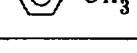
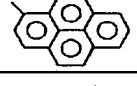
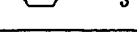
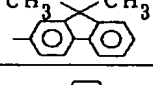
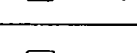
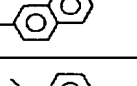
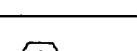
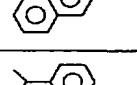
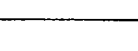
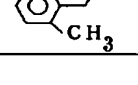
【0056】

【表10】

化合物No.	$R_4, R_5$	$R_6, R_7$	$p$	$R_8, R_9$	$q$
41	$C_2H_5$	4- $C_3H_7$	1	4- $CH_3$	1
42	$C_2H_5$	4- $C_4H_9$	1	4- $CH_3$	1
43	$OCH_3$	H	1	H	1
44	$OCH_3$	2- $CH_3$	1	H	1
45	$OCH_3$	3- $CH_3$	1	H	1
46	$OCH_3$	4- $CH_3$	1	H	1
47	$OCH_3$	4- $CH_3$	1	4- $CH_3$	1
48	$OCH_3$	4- $C_2H_5$	1	4- $CH_3$	1
49	$OCH_3$	4- $C_3H_7$	1	4- $CH_3$	1
50	$OCH_3$	4- $C_4H_9$	1	4- $CH_3$	1
51	$CH_3$	2-N( $CH_3$ ) <sub>2</sub>	1	H	1
52	$CH_3$	3-N( $CH_3$ ) <sub>2</sub>	1	H	1
53	$CH_3$	4-N( $CH_3$ ) <sub>2</sub>	1	H	1
54	$CH_3$	4-Cl	1	H	1

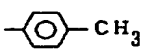
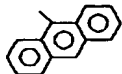
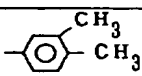

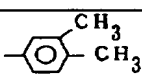

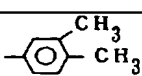
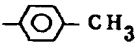
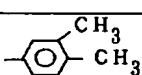
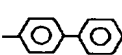
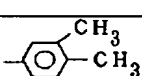
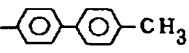
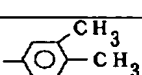

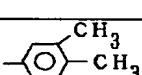
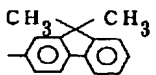
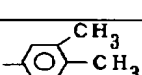

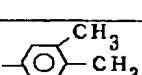

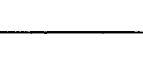



















【0057】上記一般式(b)で表される化合物の具体例を、表11～表13に示す。

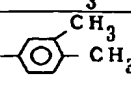
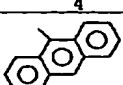
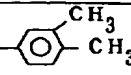
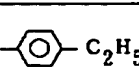
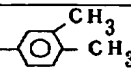
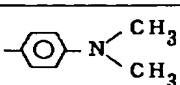
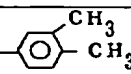
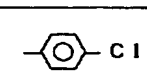
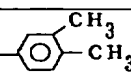
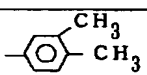
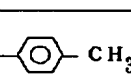

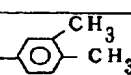

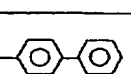



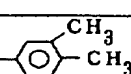
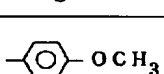
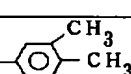
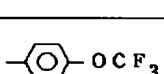
【表11】

化合物No.	R <sub>10</sub>	Ar <sub>3</sub>	Ar <sub>4</sub>
1	4-CH <sub>3</sub>		
2	3, 4-CH <sub>3</sub>		
3	4-CH <sub>3</sub>		
4	3, 4-CH <sub>3</sub>		
5	4-CH <sub>3</sub>		
6	3, 4-CH <sub>3</sub>		
7	4-CH <sub>3</sub>		
8	3, 4-CH <sub>3</sub>		
9	4-CH <sub>3</sub>		
10	3, 4-CH <sub>3</sub>		
11	4-CH <sub>3</sub>		
12	3, 4-CH <sub>3</sub>		
13	4-CH <sub>3</sub>		
14	3, 4-CH <sub>3</sub>		
15	4-CH <sub>3</sub>		
16	3, 4-CH <sub>3</sub>		
17	4-CH <sub>3</sub>		
18	3, 4-CH <sub>3</sub>		
19	4-CH <sub>3</sub>		
20	3, 4-CH <sub>3</sub>		

【0058】

【表12】

化合物No.	R <sub>10</sub>	Ar <sub>3</sub>	Ar <sub>4</sub>
21	4-CH <sub>3</sub>		
22	3, 4-CH <sub>3</sub>		
23	4-CH <sub>3</sub>		
24	3, 4-CH <sub>3</sub>		
25	4-CH <sub>3</sub>		
26	3, 4-CH <sub>3</sub>		
27	4-CH <sub>3</sub>		
28	3, 4-CH <sub>3</sub>		
29	4-CH <sub>3</sub>		
30	3, 4-CH <sub>3</sub>		
31	4-CH <sub>3</sub>		
32	3, 4-CH <sub>3</sub>		
33	4-CH <sub>3</sub>		
34	3, 4-CH <sub>3</sub>		
35	4-CH <sub>3</sub>		
36	3, 4-CH <sub>3</sub>		
37	4-CH <sub>3</sub>		
38	3, 4-CH <sub>3</sub>		
39	4-CH <sub>3</sub>		
40	3, 4-CH <sub>3</sub>		

化合物No.	R <sub>10</sub>	Ar <sub>3</sub>	Ar <sub>4</sub>
41	4-CH <sub>3</sub>		
42	3, 4-CH <sub>3</sub>		
43	4-CH <sub>3</sub>		
44	3, 4-CH <sub>3</sub>		
45	4-CH <sub>3</sub>		
46	3, 4-CH <sub>3</sub>		
47	4-CH <sub>3</sub>		
48	3, 4-CH <sub>3</sub>		
49	4-CH <sub>3</sub>		
50	3, 4-CH <sub>3</sub>		
51	4-CH <sub>3</sub>		
52	3, 4-CH <sub>3</sub>		
53	4-CH <sub>3</sub>		
54	3, 4-CH <sub>3</sub>		
55	4-CH <sub>3</sub>		
56	3, 4-CH <sub>3</sub>		
57	4-CH <sub>3</sub>		
58	3, 4-CH <sub>3</sub>		
59	4-CH <sub>3</sub>		
60	3, 4-CH <sub>3</sub>		
61	4-CH <sub>3</sub>		
62	3, 4-CH <sub>3</sub>		

【0060】電荷輸送層の結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の公知の樹脂を用いることができる。

【0061】さらに、電荷輸送層には、前記した表面保護層に使用される酸化防止剤を添加してもよい。電荷輸送層は最表層ではないため酸化性ガスと直接接触することはないが、これらの酸化性ガスが表面保護層を透過して電荷輸送層にまで浸入することがあるため、これを防止するために適宜使用される。この酸化防止剤の具体例としては、上記したものと同一ものが用いられ、その添加量も同様に15重量%以下であり、好ましくは10重量%以下である。

【0062】電荷輸送層を形成する溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族

炭化水素類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン等の環状または直鎖状のエーテル類等の通常の有機溶剤を、単独でまたは2種以上を混合して用いる。

【0063】本発明の電子写真感光体において、単層型感光層の場合には、感光層は、少なくとも前記した電荷発生物質及び結着樹脂を用いて形成される。結着樹脂としては、前記した電荷発生層及び電荷輸送層に用いられる結着樹脂と同様のものが使用される。単層型感光層中の電荷発生物質の含有量は、10～85重量%であり、好ましくは20～50重量%である。単層型感光層には、必要に応じて、電荷輸送層の場合と同様の理由から酸化防止剤を添加してもよく、その添加量は、15重量%以下であり、好ましくは10重量%以下である。また、単層型感光層には、光電特性を改善する等の目的で、前記した電荷輸送材料を添加してもよい。この場合の添加量は70重量%以下であり、50重量%以下にするのが好ましい。

【0064】本発明の画像形成装置は、上記した電子写真感光体、及び感光体を所定の表面電位に帯電させる帯

電手段を少なくとも有し、静電潜像を形成するための露光手段、静電潜像を可視化するための現像手段、感光体上の現像材を紙等に転写させる転写手段等を適宜有するものである。本発明の電子写真感光体は、帯電手段として、スコロトン等の非接触帯電方式の画像形成装置に用いることができ、この場合でも、優れた光電特性及び耐久性、特に耐オゾン性を有するものである。さらに、帯電手段として、帯電ロール等の接触帯電方式の画像形成装置に用いる場合には、接触帯電において顕著に現れる感光体の摩耗に対して優れた耐久性を示すことができる。

【0065】図1は、本発明の電子写真感光体を用いる画像形成装置の1例を示すものであって、装置の外側に設けられた電源2から電圧が供給される帯電ロール等の帯電器3が、感光体ドラム1の接触するように配設されている。また、感光体ドラム1の周囲には、レーザー露光光学系等の画像入力装置4、磁性一成分トナー等を装填した現像器5、圧力転写器または静電転写器等の転写器6、クリーナー装置8、除電用LEDアレイ等の除露光器10が設けられている。なお、7は用紙、9は定着装置である。本発明の画像形成装置においては、帯電器3として、導電性部材である帯電ロールを用いて接触帯電により感光体ドラム1を帯電させるには、帯電ロールに印加電圧として、直流電圧及び交流電圧を重畳させて画像形成を行うものである。

【0066】接触帯電を行う導電性部材の形状は、ブラシ状、ブレード状、ピン電極状またはローラ状等のいずれも使用できるが、特にローラー状部材が好ましい。このローラー状部材は、通常ローラーの外部から順に抵抗層、それらを支持する弾性層及び芯材から構成され、さらに、抵抗層の外側には、必要に応じて、保護層を設けることができる。この芯材の材質としては、導電性を有するものであり、通常、鉄、銅、真鍮、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル等が用いられる。また、その他の導電性粒子等を分散した樹脂成形品等を用いることができる。また、弾性層の材質としては、導電性または半導電性を有するものであり、通常、ゴム材に導電性粒子または半導電性粒子を分散したものが用いられる。ゴム材としては、EPDM、ポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソブチレン、SBR、CR、NBR、シリコーンゴム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム、SBS、熱可塑性エラストマー、ノルボネンゴム、フロロシリコーンゴム、エチレンオキシドゴム等が用いられる。また、導電性粒子または半導電性粒子としては、カーボンブラック、亜鉛、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、クロム、チタニウム等の金属、 $ZnO-Al_2O_3$ 、 $SnO_2-Sb_2O_3$ 、 $In_2O_3-SnO_2$ 、 $ZnO-TiO_2$ 、 $MgO-Al_2O_3$ 、 $FeO-TiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $MgO$ 等の金属酸化物を用いることができ、これらの材料

は、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよく、2種以上を用いる場合には、一方が微粒子状でもよく、この微粒子としてはフッ素系樹脂の微粒子が用いられる。

【0067】ローラー状部材の抵抗層及び保護層の材質は、結着樹脂に導電性粒子または半導電性粒子を分散させて、その抵抗値を制御したものであり、抵抗率としては $10^3 \sim 10^{14} \Omega \cdot cm$ 、好ましくは $10^5 \sim 10^{12} \Omega \cdot cm$ 、より好ましくは $10^7 \sim 10^{12} \Omega \cdot cm$ のものが用いられる。また、それらの膜厚としては、 $0.01 \sim 1000 \mu m$ 、好ましくは $0.1 \sim 500 \mu m$ 、より好ましくは $0.5 \sim 100 \mu m$ のものである。この結着樹脂としては、アクリル樹脂、セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、メトキシメチル化ナイロン、エトキシメチル化ナイロン、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリチオフェン樹脂、PFA、FEP、PET等のポリオレフィン樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂等が用いられる。導電性粒子または半導電性粒子としては、弾性層と同様のカーボンブラック、金属、金属酸化物が用いられる。

【0068】また、上記の材質には、必要に応じて、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の酸化防止剤、クレー、カリオン等の充填剤、シリコーンオイル等の潤滑剤を添加することができる。これらの層を形成するには、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法、真空蒸着法、プラズマコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0069】これらの導電性部材を用いて電子写真感光体を帯電させるには、導電性部材に電圧を印加するが、その印加電圧としては、直流電圧に交流電圧を重畳したものが好ましく、直流電圧のみでは均一な帯電を得ることが難しい。使用する電圧の範囲としては、直流電圧は、正または負の $50 \sim 2000 V$ の範囲であることが好ましく、特に $100 \sim 1500 V$ が好ましい。重畳する交流電圧としては、ピーク間電圧が $400 \sim 1800 V$ の範囲であり、好ましくは $800 \sim 1600 V$ 、より好ましくは $1200 \sim 1600 V$ である。交流電圧の周波数としては、 $50 \sim 20000 Hz$ の範囲であり、好ましくは $100 \sim 2000 Hz$ である。

【0070】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、「部」は、いずれも「重量部」を意味する。

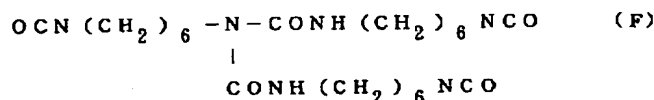
実施例1

アルミニウムパイプ上に、ジルコニウム化合物（オルガチックスZC540、マツモト製薬社製）10部、シラン化合物（A1110、日本ユニカー社製）1部とイソプロパノール40部及びブタノール20部からなる溶液



を浸漬コーティング法により塗布し、150℃において10分間加熱乾燥させて、膜厚0.1μmの下引き層を形成した。次に、X型無金属フタロシアニン結晶1部及びポリビニルブチラール（エスレックBM-S、積水化学社製）1部をシクロヘキサノン100部と混合し、ガラスビーズとともにサンドミルで1時間分散させた後、上記下引き層の上にディップコートし、その後100℃で10分間加熱して膜厚約0.15μmの電荷発生層を形成した。次に、表9中に例示化合物（No. 27）として示されているベンジジン化合物2部及び下記構造式（E）で示される繰り返し構造単位からなる高分子化合物（粘度平均分子量39000）3部をクロロベンゼン20部に溶解させた塗布液を、前記電荷発生層上に浸漬コーティング法で塗布し、110℃で40分間加熱して膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。

【0071】



【0073】上記のようにして得られた電子写真感光体を、富士ゼロックス社製XP-11改造機に装着し、以下の実験を行った。なお、このXP-11改造機は、図1に示すような帯電ロールによる接触帯電器、レーザー露光光学系、現像器、転写用コロトロン、除電用LED、クリーニングブレード及び定着ロールを有する電子写真プリンターである。この画像形成装置を用いて、初期画像の画質及び5万枚の連続複写印刷試験後の画質について評価した。また、その試験の前後における膜厚をそれぞれ測定し、その膜厚の減少量を摩耗量とした。なお、帯電は、帯電ロールに直流-550V及び交流1.5kV<sub>pp</sub>（800Hz）を重畳した帯電電圧を印加することによって行った。

【0074】比較例1

実施例1において、電荷輸送層の膜厚を25μmとしたこと及び表面保護層を設けないこと以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

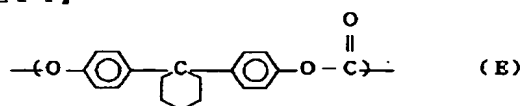
比較例2

実施例1と同様にして、アルミニウムパイプ上に、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次形成した。次に、その電荷輸送層の上に、スチレン-メチルメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体（レタン4000、関西ペイント社製）5部及び前記（F）に示すイソシアネート化合物1部をキシレン15部に溶解した溶液を電荷輸送層上にスプレーコートし、その後130℃で1時間加熱することにより、電荷輸送材料は含まないものの、網目状構造を有する表面保護層5μmを形成させることにより電子写真感光体を作製した。

比較例3

実施例1において、表面保護層の形成時に、イソシアネ

【化14】



【0072】次に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として、表1中の例示化合物（A-1）3部及びイソシアネート含有化合物として、下記（F）に示すビュレット変性のポリイソシアネート2部（モル比で約3対2）を、シクロヘキサノン10部に溶解させて得られた溶液を、上記電荷輸送層の上にスプレーコートし、常温で10分間乾燥させた後、130℃で60分間加熱して、膜厚5μmの表面保護層を形成させることにより、電子写真感光体を作製した。

【化15】

ート化合物として、構造式（F）に示すものに代えて、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いたこと以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0075】実施例2～5

実施例1において、表面保護層に用いるヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として、下記表14に示すものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。その際、イソシアネート化合物の添加量は、ヒドロキシ基を含有する電荷輸送材料とのモル比が3:2となるように調整した。

【表14】

実施例	ヒドロキシ基含有電荷輸送材料
2	A-10
3	A-18
4	A-25
5	A-36

【0076】上記実施例2～5及び比較例1～3で得られた電子写真感光体についても、実施例1と同様の実験を行った。得られた結果を表15に示す。

【表15】

感光体	画 質		摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )
	初期	5万枚印刷後	
実施例 1	良好	良好	0.33
実施例 2	良好	良好	0.45
実施例 3	良好	良好	0.25
実施例 4	良好	良好	0.50
実施例 5	良好	良好	0.40
比較例 1 (保護層なし)	良好	画像濃度低下 傷による画像 欠陥多発	10.2
比較例 2 (保護層に電荷 輸送材料なし)	画像濃度低い	画像濃度低い	0.20
比較例 3 (イソシアネート 官能基数: 2)	良好	傷による画像 欠陥多発	7.5

【0077】実施例 1～5 で得られた電子写真感光体を用いたものは、初期画像の画質特性が良好であり、かつ 5 万枚の複写後にも良好な画質特性を維持していた。この初期画質が良好であるのは、表面保護層が電荷輸送材料を含有しているために、感光体の光電特性が優れていることによるものである。このことは、表面保護層中に電荷輸送材料を含まない比較例 2 の感光体との比較からも明らかである。また、実施例 1～5 の電子写真感光体では、それらを用いて 5 万枚複写した後においても良好な画質特性を維持しているのは、感光体の摩耗量が小さく、同時に感光体表面に傷がつき難いことによるものである。これに対し、比較例 1 のものでは、摩耗量が大きいため光電特性が変化し、表面電位が十分低下しないため画質濃度が低下し、また、現像剤や紙との接触等によって表面に筋状の傷が多発し、これが画質欠陥として現れている。また、比較例 2 のものでは、表面保護層が 3 次元網目状構造を有しているため摩耗量は小さくなっているが、電荷輸送性がないために光電特性が悪く、結果として初期から十分な画質の画像が得られていない。比較例 3 のものでは、架橋に用いたイソシアネート化合物の官能基数が 2 であるため、表面保護層が十分な 3 次元網目構造が形成されないことから機械的強度が弱くなっているものと考えられる。

#### 【0078】実施例 6

実施例 1 と同様にして、アルミニウムパイプ上に、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次形成した。次に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として例示化合物 (B-21) 3 部、ヒドロキシ基を有する化合物としてスチレン-メチルメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体 (レタン 4000、関西ペイント社製) 2 部及びイソシアネートを有する化合物として前記 (F) に示すポリイソシアネート 4 部を、シクロヘキサノンとキシレン (重量比、1:2) との混合溶媒 20 部に溶解させ、得られた溶液を上記電荷輸送層の上に

スプレーコートし、常温で 10 分間乾燥させた後、130℃で 60 分間加熱し、膜厚 5  $\mu\text{m}$  の表面保護層を形成させることにより電子写真感光体を作製した。

#### 【0079】実施例 7

実施例 1 と同様にして、アルミニウムパイプ上に、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次形成した。次に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として例示化合物 (B-21) 3 部、イソシアネートを有する化合物として前記 (F) に示すポリイソシアネート 2 部及びバインダー樹脂としてポリメチルメタクリレート樹脂 2 部を、シクロヘキサノンとキシレン (重量比、1:2) との混合溶媒 20 部に溶解させ、得られた溶液を上記電荷輸送層の上にスプレーコートし、常温で 10 分間乾燥させた後、130℃で 60 分間加熱し、膜厚 5  $\mu\text{m}$  の表面保護層を形成させることにより電子写真感光体を作製した。これらの評価結果を表 16 に示す。

#### 【0080】

【表 16】

感光体	画 質		摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )
	初期	5万枚印刷後	
実施例 6	良好	良好	0.43
実施例 7	良好	良好	0.65

#### 【0081】実施例 8

実施例 1 と同様にして、アルミニウムパイプ上に、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次形成した。次に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として例示化合物 (A-1) 3 部、ヒドロキシ基及びフッ素原子を有する化合物として例示化合物 (C-3) 1 部、イソシアネート基含有化合物として前記 (F) に示すビュレット変性のポリイソシアネート (固形分約 60 重量%) 4.7 部を、シクロヘキサノン 30 部に溶解させ、得られた溶液を上記電荷輸送層の上にスプレーコートし、常温で 10 分間乾燥させた後、150℃で 60 分間加熱し、膜厚 5  $\mu\text{m}$  の表面保護層を形成させることにより電子写真感光体を作製した。

#### 【0082】比較例 4

実施例 8 と同様にして、アルミニウムパイプ上に、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次形成した。次に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として例示化合物 (A-1) 3 部、例示化合物 (C-3) のフッ素原子を水素で置き換えた化合物 1.5 部、イソシアネート基含有化合物として前記 (F) 4.7 部を、シクロヘキサノン 25 部に溶解させ、得られた溶液を上記電荷輸送層の上にスプレーコートし、常温で 10 分間乾燥させた後、150℃で 60 分間加熱し、膜厚 5  $\mu\text{m}$  の表面保護層を形成させることにより電子写真感光体を作製した。

【0083】実施例 8、比較例 1 及び比較例 4 で得られた電子写真感光体について、実施例 1 で得られた電子写真感光体と同様に、上記した XP-11 改造機を用いる

実験を行った。なお、複写印刷用紙として富士ゼロックス社製中性紙を用いた。さらに、感光体の表面潤滑性を評価するため、酸性紙を用いて 1 万枚の連続複写印刷試験を行い、感光体表面への紙粉等の付着の影響を評価した。これらの結果を表 17 に示す。

【0084】

【表 17】

感光体	画 質		摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )	酸性紙連続 複写印刷試験
	初期	5 万枚印刷後		
実施例 8	良好	良好	0.40	良好
比較例 1 (保護層 なし)	良好	画像濃度低下 傷による画像 欠陥多発	10.2	画像濃度低下 傷による画像 欠陥多発
比較例 4 (保護層に フッ素原子 なし)	良好	良好	0.50	タルク付着に よる画像欠陥 多発

【0085】表 17 に見られるように、酸性紙を用いた連続複写印刷試験においては、実施例 8 の感光体では問題が発生しなかったが、比較例 4 では紙粉（タルク）の付着による画像欠陥が著しかった。このことから、表面保護層中にヒドロキシ基及びフッ素原子を有する化合物を含有させることが、感光体表面への異物の付着による画像品質の低下防止に有効であることが分かる。

【0086】実施例 9～11

実施例 8 において、表面保護層の形成に用いるヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として、下記表 18 に示すものを用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして電子写真感光体を作製し、5 万枚の連続複写印刷を行った。

【0087】

【表 18】

実施例	ヒドロキシ基含有 電荷輸送材料
9	A-3
10	A-33
11	A-35

【0088】実施例 12

実施例 1 と同様にして、アルミニウムパイプ上に、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次形成した。次に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として例示化合物（B-19）2 部、例示化合物（C-3）1 部、イソシアネート基含有化合物として前記（F）3 部を、シクロヘキサノン 30 部に溶解させ、得られた溶液を上記電荷輸送層の上にスプレーコートし、常温で 10 分間乾燥させた後、150℃で 60 分間加熱し、膜厚 5  $\mu\text{m}$  の表面保護層を形成させることにより電子写真感光体を作製した。

【0089】実施例 13～14

実施例 12 において、例示化合物（B-19）の代りに

下記表 19 に示すものを用いたこと以外は、実施例 12 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。

実施例 15～17

実施例 8 において、表面保護層に用いるヒドロキシ基及びフッ素原子を有する化合物として、例示化合物（C-3）の代りに下記表 19 に示すものを用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。

10 【表 19】

実施例	ヒドロキシ基及びフッ素 原子を有する化合物
13	B-21
14	B-53
15	C-4
16	C-7
17	C-10

【0090】実施例 9～17 で得られた評価結果を表 20 に示す。

20 【表 20】

感光体	画 質		摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )
	初期	5 万枚印刷後	
実施例 9	良好	良好	0.55
実施例 10	良好	良好	0.45
実施例 11	良好	良好	0.53
実施例 12	良好	良好	0.75
実施例 13	良好	良好	0.83
実施例 14	良好	良好	0.62
実施例 15	良好	良好	0.61
実施例 16	良好	良好	0.71
実施例 17	良好	良好	0.82

30

【0091】実施例 18

実施例 1 と同様にして、アルミニウムパイプ上に、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次形成した。次に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として例示化合物（A-1）1 部、ビスフェノール化合物として例示化合物（D-1）1 部、イソシアネート基含有化合物として前記（F）に示すビュレット変性のポリイソシアネート（固形分約 67 重量%）3 部を、シクロヘキサノン 100 部に溶解させ、得られた溶液を上記電荷輸送層の上にスプレーコートし、常温で 10 分間乾燥させた後、150℃で 60 分間加熱し、膜厚 5  $\mu\text{m}$  の表面保護層を形成させることにより電子写真感光体を作製した。

【0092】比較例 5

実施例 18 と同様にして、アルミニウムパイプ上に、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次形成した。次に、ビスフェノール化合物として例示化合物（D-1）3 部、イソシアネート基含有化合物として前記（F）4 部を、キシレン 15 部に溶解させ、得られた溶液を上記電荷輸送層の上にスプレーコートし、常温で 10 分間乾

40

50

燥させた後、150℃で60分間加熱して、電荷輸送材料は含まないものの、3次元架橋網目構造のみを有する膜厚5 $\mu$ mの表面保護層を形成させることにより電子写真感光体を作製した。

#### 【0093】比較例6

実施例18と同様にして、アルミニウムパイプ上に、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次形成した。次に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として例示化合物(A-1)2部、ビスフェノール化合物として例示化合物(D-1)2部、イソシアネート基含有化合物とし

10 【表21】

感光体	画 質		摩耗量 ( $\mu$ m)
	初期	5万枚印刷後	
実施例18	良好	良好	0.33
比較例1 (保護層なし)	良好	画像濃度低下 傷による画像 欠陥多発	10.2
比較例5 (保護層に電荷 輸送材料なし)	画像濃度 低い	画像濃度低い	0.20
比較例6 (イソシアネート 官能基数:2)	良好	傷による画像 欠陥多発	3.8

【0094】実施例18で得られた電子写真感光体を用いたものは、初期画像の画質特性が良好であり、かつ5万枚の複写後にも良好な画質特性を維持していた。この初期画質が良好なのは、表面保護層が電荷輸送材料を含有しているために、感光体の光電特性が優れていることによるものである。このことは、表面保護層中に電荷輸送材料を含まない比較例5の感光体との比較からも明らかである。また、5万枚複写した後においても良好な画質特性を維持しているのは、感光体の摩耗量が小さく、同時に感光体表面に傷がつき難いことによるものである。これに対し、5万枚複写した後においては、比較例6のものでは、摩耗量が大きく、さらに表面に筋状の傷が多発し、これが画像欠陥となって現われた。このことから、表面保護層の構成材料として、官能基数3以上を有する結合材料を用いることが架橋密度の高い3次元網目構造を形成し、接触帯電における交流電圧印加に対する耐久性の付与に有効であることが分かる。

#### 【0095】実施例19～21

実施例18において、表面保護層に用いるヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として、下記表22に示すものを用いたこと以外は、実施例18と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。

#### 【0096】実施例22

実施例18と同様にして、アルミニウムパイプ上に、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次形成した。次

て官能基数2の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート3部をキシレン10部に溶解させ、得られた溶液を上記電荷輸送層の上にスプレーコートし、常温で10分間乾燥させた後、150℃で60分間加熱し、膜厚5 $\mu$ mの表面保護層を形成させることにより電子写真感光体を作製した。実施例18、比較例1、5及び6で得られた電子写真感光体について、実施例1で得られた電子写真感光体と同様に、上記したX P-11改造機を用いる実験を行った。これらの評価結果を表21に示す。

30

に、ヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として例示化合物(B-19)2部、ビスフェノール化合物として例示化合物(D-1)1部、イソシアネート基含有化合物として前記(F)のポリイソシアネート3部を、シクロヘキサノンとキシレン(重量比、1:2)との混合溶媒10部に溶解させ、得られた溶液を上記電荷輸送層の上にスプレーコートし、常温で10分間乾燥させた後、150℃で60分間加熱し、膜厚5 $\mu$ mの表面保護層を形成させることにより電子写真感光体を作製した。

#### 【0097】実施例23～24

実施例22において、表面保護層に用いるヒドロキシ基を有する電荷輸送材料として、下記表22に示すものを用いたこと以外は、実施例22と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。

40 【表22】

実施例	ヒドロキシ基含有 電荷輸送材料
19	A-3
20	A-31
21	A-33
23	B-21
24	B-53

#### 【0098】実施例25～26

実施例18において、表面保護層に用いるビスフェノール化合物として、表23に示すものを用いたこと以外

50

は、実施例 18 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。

【表 23】

実施例	ビスフェノール化合物
25	C-2
26	C-9

【0099】実施例 19～26 で得られた電子写真感光体の評価結果を表 24 に示す。

【表 24】

感光体	画 質		摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )
	初期	5 万枚印刷後	
実施例 19	良好	良好	0.43
実施例 20	良好	良好	0.38
実施例 21	良好	良好	0.53
実施例 22	良好	良好	0.39
実施例 23	良好	良好	0.55
実施例 24	良好	良好	0.45
実施例 25	良好	良好	0.58
実施例 26	良好	良好	0.61

## 【0100】実施例 27

実施例 1 と同様にして、アルミニウムパイプ（外径 30 mm）上に下引き層を形成した。次に、合成例 1 で得られたクロロガリウムフタロシアニン 1 部及びポリビニルブチラール（エスレック BM-S、積水化学社製）1 部を酢酸  $n$ -ブチル 100 部と混合し、さらにガラスビーズとともにペイントシェーカーで 1 時間分散させて得られた塗布液を、上記下引き層の上にディップコートし、その後 100℃で 10 分間加熱乾燥して膜厚約 0.15  $\mu\text{m}$  の電荷発生層を形成した。次に、表 9 中の例示化合物（No. 27）2 部、表 12 中の例示化合物（No. 28）1 部及び構造式（E）で示される繰り返し構造単位からなる高分子化合物（粘度平均分子量 39000）3 部をクロロベンゼン 12 部に溶解させた塗布液を、前記電荷発生層上にディップコートし、110℃で 40 分乾燥させて膜厚 20  $\mu\text{m}$  の電荷輸送層を形成した。さらにその上に、実施例 1 と同様にして、膜厚 5  $\mu\text{m}$  の表面保護層を形成することにより、電子写真感光体を作製した。

実施例 28

実施例 27 において、クロロガリウムフタロシアニンに代えて、合成例 2 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニンを用いたこと以外は、実施例 27 と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0101】実施例 27 及び 28 で得られた電子写真感光体を、毎分 30 枚の印字速度（A4 版横）を有する富士ゼロックス製 Able 1321 改造機に搭載し、実施例 1 と同様の耐刷試験を行なって、それらの画質及び摩耗量を測定した。この Able 1321 改造機は、図 1 と同様の構成を有する電子写真画像形成装置であるが、除電用手段が設けられていないものである。それらの評価結果を表 25 に示す。

【0102】

【表 25】

感光体	画 質		摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )
	初期	5 万枚印刷後	
実施例 27	良好	良好	3.5
実施例 28	良好	良好	3.5

20 なお、Able 1321 改造機は、前記 XP-11 改造機（毎分約 10 枚）と比較して高速であるために、帯電ロールに印加する電圧を 1 kHz、1.8 kVpp と大きくした。そのため、5 万枚印刷後の摩耗量は大きくなっているが、画像濃度、解像度ともに目視による官能評価では極めて良好であった。

【0103】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、表面保護層が電荷輸送材料を含む 3 次元網目状構造を有するもので形成されているため、良好な光電特性及び優れた耐摩耗性等の機械的強度を有しており、さらには、交流電圧の印加及び放電生成ガス等の強い外的ストレスに対しても高い耐久性を有するものである。したがって、この電子写真感光体を用いた画像形成装置は、多数枚の複写後においても良好な画質の画像を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明における画像形成装置の 1 例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1…感光体ドラム、2…電源、3…帯電器、4…画像入力装置、5…現像器、6…転写器、7…用紙、8…クリーナー装置、9…定着装置、10…除露光器。

【図 1】

